Ueber

Derivate des Fenchons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Julius Schwalm
aus Frankfurt a. M.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1894.

Göttingen.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.
1895.

Ueber

Derivate des Fenchons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Julius Schwalm
aus Frankfurt a. M.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1894.

Göttingen.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.
1895.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. O. Fischer.

Promotionsprüfung: 19. Dezember 1894.

Meinem verehrten Lehrer

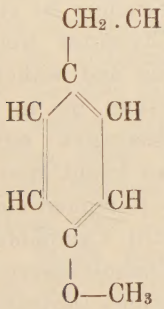
Herrn Geh. Med.-Rat Prof. Dr. W. Marmé

gewidmet.

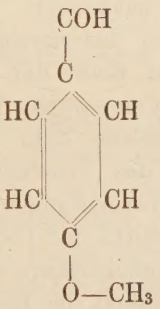
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0117

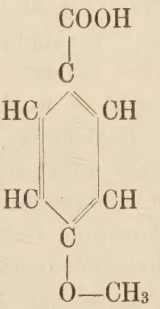
Das aetherische Oel des Fenchels besteht in der Hauptsache aus etwa 60 % Anethol $C_{10}H_{12}O$, dem Methylaether des Para-Allylphenols oder Anisols. Das Anethol verdankt seinen Namen dem Anisöl, in dem es in noch grösserer Menge, etwa 90 %, vorzukommen pflegt. Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, führen das Anethol unter Zwischenbildung von Anisaldehyd in Anissäure oder Methyl-Paraoxybenzoesäure über:



Anethol.



Anisaldehyd.



Anissäure.

Als weiteren Bestandteil des Fenchelöls fanden Wallach [1]) und Hartmann in den zwischen 190°—200° siedenden Anteilen eine Verbindung der Formel $C_{10}H_{16}O$, die Fenchon genannt wurde.

Bei der fractionierten Destillation des Fenchelöls geht die Hauptmenge des Anethols, ferner zwei Kohlenwasserstoffe Rechtspinen und Dipenten zuerst über. Die Fraction, die dann bei 190°—193° folgt, besteht im wesentlichen aus Fenchon [2]).

[1]) Annalen Bd. 259, S. 325.

[2]) Annalen Bd. 259, S. 325 und Bd. 263, S. 131.

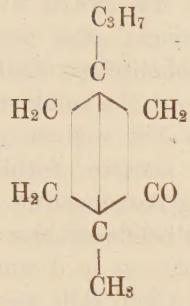
Um dasselbe zu reinigen, stellte man anfangs durch Reduction mit Natrium den Fenchylalcohol $C_{10}H_{17}OH$ dar und regenerierte aus diesem durch Oxydation mit Salpetersäure das Fenchon. Dieses etwas umständliche Verfahren der Reinigung vereinfachte sich, nachdem die grosse Beständigkeit des Fenchons starker Salpetersäure gegenüber erkannt worden war. Jetzt werden die bei 190°—195° siedenden Fractionen des Fenchelöls in der Kälte längere Zeit mit concentrierter Salpetersäure stehen gelassen und dadurch das Anethol und andere Bestandteile oxydiert.

Das reine Fenchon $C_{10}H_{16}O$ bildet eine ölige, campherähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 192°—193° siedet. Stark abgekühlt erstarrt es zu harten, grossen Krystallen, die bei + 5°—6° wieder schmelzen. Das specifische Gewicht beträgt bei 19° 0,9465. Das aus dem Fenchelöl gewonnene Fenchon ist rechtsdrehend im Gegensatz zu dem von Wallach[1]) in den höheren Fractionen des Thujaöls gefundenen, welchem linksdrehende Eigenschaften zukommen. Das Fenchon ist eine gesättigte Verbindung von ketonartigem Charakter und dem Campher isomer. In der Reihe der Terpene und aetherischen Oele gibt es wohl kaum eine zweite Verbindung, die in chemischer Beziehung eine solche Zahl von Analogien mit dem Campher aufweist, wie das Fenchon. Man kennt eine ganze Reihe entsprechender Verbindungen, wie Campheroxim und Fenchonoxim, Campheronitril und Fenchonitril, Campholenamin und Fencholenamin, Campholensäure und Fencholensäure u. s. w. Diese auffallende Aehnlichkeit der beiderseitigen Derivate muss wichtige Schlüsse namentlich auf die Constitution des Camphers zulassen und das Fenchon scheint mit seinen zum Teil zugänglicheren Verbindungen besonders dazu berufen zu sein.

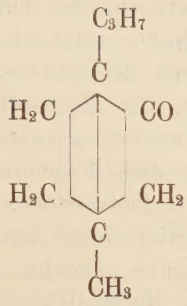
Die bisher auf Grund seiner Untersuchungen von Bredt aufgestellte Campherformel lässt eine Erklärung der Isomerie durch die verschiedene Stellung der Carbonylgruppe nicht durchführbar erscheinen:

---

[1]) Annalen Bd. 272, S. 101.



Campher.



Fenchon.

Vergleicht man beide Formeln, so sieht man ohne weiteres ein, dass das Fenchon dasselbe Oxydationsprodukt wie der Campher, nämlich Camphersäure liefern muss. Dies trifft jedoch für das Fenchon nicht zu, da dasselbe, wie Wallach[1]) gezeigt hat, bei der Oxydation Dimethylmalonsäure ergibt. Weiterhin müsste das Fenchylchlorid in den Kohlenwasserstoff Camphen überführbar sein, was ebenfalls nach Wallach[2]) unmöglich ist, vielmehr zur Bildung eines dem Camphen isomeren Terpens Fenchen führt.

Es werden daher nur weitere Untersuchungen und die Darstellung neuer Fenchonderivate im Stande sein, die noch bestehenden Widersprüche zu klären, und die so sehr erwünschte Aufstellung einer Constitutionsformel für das Fenchon ermöglichen. Bleibt dann die Uebereinstimmung, welche bisher zwischen den Gliedern der beiden Verbindungsreihen geherrscht hat, bestehen, so wird auch die Beantwortung der Frage nach der Constitution des Camphers in nähere Aussicht gezogen werden können.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Wallach habe ich zunächst Untersuchungen angestellt, die die Beziehungen des α- und β-Isofenchonoxims zum Fenchonitril und zum Fenchonoxim klarlegen.

Das Fenchonoxim[3]) $C_{10}H_{16}N(OH)$ geht sehr leicht beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in sein Anhydrid[4])

---

[1]) Ann. Bd. 263, S. 154. [2]) Ann. Bd. 263, S. 149.
[3]) Ann. Bd. 259, S. 326 und Bd. 263, S. 135.
[4]) Ann. Bd. 259, S. 328 und Bd. 263, S. 137.

$C_{10}H_{15}N$ über, welches zugleich das Nitril der Fencholensäure[1]) $C_{10}H_{16}O_2$ vorstellt. Versucht man das Fenchonitril $C_{10}H_{15}N$ durch Erhitzen mit alcoholischem Kali in die zugehörige Säure, die Fencholensäure, überzuführen, so gelingt dieses nur äusserst schwer. Die bei weitem grösste Menge wird in eine dem Fenchonoxim isomere Verbindung umgewandelt, die α-Isofenchonoxim[2]) genannt wurde. Wird dieses α-Isofenchonoxim einige Zeit am Rückflusskühler mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so geht es in Lösung und beim nachfolgenden Neutralisieren mit Alkali fällt ein zweiter, dem Fenchonoxim isomerer Körper aus, der als β-Isofenchonoxim[3]) bezeichnet worden ist.

Es gelang mir zunächst das α-Isofenchonoxim, welches seines ungesättigten Verhaltens zufolge, im Gegensatz zum gesättigten β-Isofenchonoxim, dem gleichfalls ungesättigten Fenchonitril noch nahe stehen musste, als das Säureamid der Fencholensäure zu kennzeichnen und zwar konnte dieser Beweis durch Ueberführung des Ammoniaksalzes der Fencholensäure durch Erhitzen im geschlossenen Rohr in das α-Isofenchonoxim angetreten werden. Die gleiche Reaction ist übrigens auch mit dem Campheroxim von Goldschmidt[4]) ausgeführt worden und wird dadurch die Analogie der Campher- und Fenchonderivate um ein weiteres Glied vermehrt.

Die schon früher von Wallach[5]) gemachte Beobachtung, dass dem β-Isofenchonoxim basische Eigenschaften zuzuschreiben sind, konnte ich durch Darstellung einiger Salze aufs neue befestigen und dadurch den Charakter des β-Isofenchonoxims als Base nachweisen.

Das Fencholenamid konnte dann weiter, wie überhaupt Säureamide, durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. Phosphorsäureanhydrid und Phosphorpentachlorid, in das Fenchonitril zurückverwandelt werden. Die gleiche Reaction gelang dann merkwürdigerweise auch mit der Base $C_{10}H_{17}ON$ oder dem β-Isofenchonoxim.

Bei der Ausführung weiterer Reactionen mit dem Fencholenamid (α-Isofenchonoxim) gelang es mir durch Reduction mit

---

[1]) Ann. Bd. 259, S. 329. [2]) Ann. Bd. 269, S. 331 und Bd. 259, S. 330.
[3]) Ann. Bd. 269, S. 331. [4]) Berichte 17, S. 2071. [5]) Ann. Bd. 269, S. 332.

Natrium einen tertiären Alcohol der Formel $C_{10}H_{17}OH$ zu isolieren, der dem Fenchylalcohol[1]) und dem Fencholenalcohol[2]) isomer ist und der Isofencholenalcohol genannt wurde.

Bei der Reduction bilden sich gleichzeitig Fencholenamin[3]) und Fencholensäure[4]) in kleinen Mengen, sodass drei Reductionsproducte zu berücksichtigen waren. Die Bildung der beiden letzteren Verbindungen ist leicht verständlich und eigentlich nur das Auftreten eines Alcohols von tertiärer Natur ist auffallend.

Das Fencholenamid $C_9H_{15}.CO.NH_2$ ergibt bei der Reduction:

Fencholenamin $C_9H_{15}.CH_2.NH_2$
Fencholensäure $C_9H_{15}.COOH$
Isofencholenalcohol $C_{10}H_{17}.OH$

Die grosse Beständigkeit des Fencholenamids, die man bereits bei der Ueberführung in die Fencholensäure durch Verseifung des Fenchonitrils mit alcoholischem Kali[5]) wahrgenommen hatte und die sonst Säureamiden nicht eigen ist, zeigte sich auch bei dem Versuch der Reduction mit metallischem Natrium. Trotz mannigfacher Aenderung der Reductionsbedingungen war es nicht möglich, grössere Mengen des interessanten Alcohols $C_{10}H_{17}OH$ herzustellen, da immer nur ein kleiner Teil des Amids angreifbar war und etwa $^5/_6$ der in Arbeit gezogenen Mengen jedes Mal unverändert zurückerhalten wurden.

Durch mehrstündiges Behandeln des Isofencholenalcohols mit verdünnter Schwefelsäure gelang es eine neue Verbindung derselben Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ herzustellen, die beim Uebergang von dem ungesättigten Isofencholenalcohol auffallender Weise gesättigte Eigenschaften angenommen hatte. Die neue Verbindung besitzt einen dem isomeren Cineol sehr ähnlichen Geruch und nähert sich auch mit ihrem Siedepunkt demselben:

Siedepunkt des Cineols 176° — 177°.
Siedepunkt der neuen Verbindung 183° — 184°.

Wie beim Cineol gelang auch hier die Bildung eines Bromids.

[1]) Ann. Bd. 263, S. 143. [2]) Ann. Bd. 269, S. 375.
[3]) Ann. Bd. 263, S. 138 und Bd. 269, S. 369.
[4]) Ann. Bd. 269, S. 335. [5]) Ann. Bd. 259, S. 330.

Die Beständigkeit Hydroxylamin gegenüber legte die oxydartige Natur der Verbindung nahe und erlaubte einen weiteren Vergleich mit dem Cineol, dem ja auch oxydartige Eigenschaften zukommen. Der Isofencholenalcohol geht bei der Einwirkung verdünnter Säuren unter Atomverschiebung in ein isomeres gesättigtes Oxyd über. In ähnlicher Weise hat man diesen Vorgang bei dem ungesättigten Alcohol Terpineol $C_{10}H_{17}OH$ beobachtet, der bei der Behandlung mit verdünnter Phosphorsäure in das Oxyd Cineol übergeht.

Um in ähnlicher Weise wie beim Cineol, welches bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Cineolsäure ergibt, von dem Oxyd zu einer Säure zu gelangen, wurde ein Oxydationsversuch unternommen, der jedoch nicht zur Bildung einer Säure, sondern einer neutralen Verbindung führte. Eine ausgeführte Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$. Das geringe mir zur Verfügung stehende Material gestattete allerdings nicht die nähere Untersuchung dieser Verbindung und muss dieselbe späteren Arbeiten vorbehalten bleiben. Sie wird wohl erst möglich sein, wenn man den Isofencholenalcohol nicht mehr durch die mühsame und zeitraubende Reduction des Fencholenamids herzustellen braucht.

Gelegentlich ihrer Untersuchungen über das Fencholenamin fanden Wallach[1]) und Jenkel bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf eine Fencholenaminsulfatlösung einen Alcohol der Zusammeesetzung $C_{10}H_{17}OH$, der dem Isofencholenalcohol isomer ist. Da gewisse Aehnlichkeiten im Verhalten beider, namentlich ihre ungesättigte Natur und die gleiche Beständigkeit Chromsäure gegenüber, einen Zusammenhang vermuten liessen, stellte ich, um Vergleiche vornehmen zu können, eine kleine Menge des nicht sehr leicht zugänglichen Körpers dar. Der darauf angestellte Vergleich schloss allerdings jeden Zusammenhang oder gar die Identität beider aus und bewog mich von weiteren, vorliegender Arbeit ferner stehenden Versuchen abzusehen.

Dann folgen eine Reihe von Reactionen, die ich mit der Fencholensäure ausgeführt habe. Bei der Behandlung der Säure mit Chromsäurelösung war eine oxydierende Einwirkung

[1]) Annalen Bd. 269, S. 375.

nicht recht wahrzunehmen. Besser gelang die Oxydation, wenn man mit Beckmann'schem Chromsäuregemisch operierte. Das Ergebnis war eine Säure, die mit Fencholensäure ähnliche Zusammensetzung aufwies. Concentrierte Schwefelsäure scheint Fencholensäure unter Kohlensäureabspaltung in einen Kohlenwasserstoff überzuführen. Verdünnte Schwefelsäure, die vielleicht in ähnlicher Weise wie beim Fencholenamid oder beim Isofencholenalcohol zu einem Isomeren hätte führen können, blieb ohne Einwirkung. Die Reactionen konnten leider nicht eingehender verfolgt werden, da nur eine kleine Menge der so sehr schwer zugänglichen Fencholensäure verfügbar war und die geringen Ausbeuten eine nähere Untersuchung nicht zuliessen.

Den letzten Teil der Arbeit nehmen endlich einige inactive Verbindungen des Fencholenamins ein. Die entsprechenden Verbindungen aus dem Rechtsfenchon sind bereits von Jenkel [1]) dargestellt worden. Hier kam es darauf an, durch Beschaffung der inactiven Verbindungen und Vergleich mit den activen charakteristische Unterschiede zu erhalten. Mit Ausnahme des inactiven Fencholenaminoxalats und des Fencholenaminnitrats konnten die dargestellten Derivate nicht recht zum Krystallisieren gebracht werden und deshalb waren Schmelzpunkts- und Krystallisationsvergleiche mit den entsprechenden activen Verbindungen nicht durchführbar.

Das als Ausgangsmaterial zu vorliegender Arbeit benutzte Fenchon wurde mir von Herrn Professor Wallach zur Verfügung gestellt, wofür ich demselben hiermit meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Das Fenchon wurde nach der von Wallach [2]) angegebenen Methode gereinigt und dann auf Fenchonitril [3]) und die beiden Isoxime [4]) verarbeitet.

Bei der Aufspaltung des Fenchonitrils durch alcoholisches Kali zwecks Herstellung des α-Isofenchonoxims ist es zweckmässig, die Einwirkung der alcoholischen Kalilauge etwa sechs

[1]) Ann. Bd. 269, S. 369. [2]) Ann. Bd. 263, S. 131.
[3]) Ann. Bd. 263, S. 137 und Bd. 269, S. 329. [4]) Ann. Bd. 269, S. 330.

Tage lang ununterbrochen vor sich gehen zu lassen. Man steigert so etwas die ohnehin geringe Ausbeute an Fencholensäure [1]).

Das α-Isofenchonoxim krystallisiert man aus heissem Alcohol, dem etwas Wasser zugesetzt wird, das β-Isofenchonoxim aus heissem Wasser um. Der Schmelzpunkt des ersteren liegt bei 114°, der des letzteren bei 137°.

Die Verarbeitung des Links-Fenchons zur Darstellung der inactiven Fenchonderivate geschah in gleicher Weise. Das Links-Fenchon stammte aus den höheren Fractionen des Thujaöls her.

I. Ueberführung des fencholensauren Ammoniaks in das α-Isofenchonoxim.

Durch Erhitzen des fencholensauren Ammoniaks im zugeschmolzenen Rohr stellte ich das α-Isofenchonoxim her und charakterisierte es dadurch als das Amid der Fencholensäure. Die Reaction geht nach der Gleichung: $C_9H_{15}COONH_4 = C_9H_{15}CO.NH_2 + H_2O$ vor sich.

Zur Darstellung des Ammoniumsalzes der Fencholensäure wurde in eine Lösung von Fencholensäure in trocknem Aether trocknes Ammoniak eingeleitet. Der sehr hygroscopische Niederschlag des fencholensauren Ammoniaks wurde rasch mit etwas trocknem Aether ausgewaschen, auf unglasiertem Thonteller abgepresst und im Vacuumexsiccator getrocknet.

Je 2—3 grm. des so erhaltenen Salzes erhitzte ich in zugeschmolzenen Röhren vier Stunden lang auf eine Temperatur von 205° —210°. Nach Ausziehen des Röhreninhalts mit heissem Wasser und Erkaltenlassen des Auszuges erhält man krystallinische Ausscheidungen, die auf einem Filter gesammelt und aus gleichen Teilen Alcohol und Wasser umkrystallisiert wurden. Die Krystallform und der bei 114° gefundene Schmelzpunkt wiesen auf das α-Isofenchonoxim hin. Durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure gelang es mir, aus dem so erhaltenen α-Isofenchonoxim das β-Isofenchonoxim

[1]) Annalen Bd. 269, S. 334.

mit seinem charakteristischen Schmelzpunkt von 137° herzustellen.

II. Einwirkung wasserentziehender Mittel auf die Isofenchonoxime.

Bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorpentachlorid auf die Isofenchonoxime kommt man bei beiden auf das Fenchonitril zurück. Dieser Vorgang ist einleuchtend bei dem Amid der Fencholensäure, welches entsprechend dem Fenchonitril und der Fencholensäure ungesättigte Natur besitzt, und kann durch folgende Anschauung erklärt werden: $C_9H_{15}CO.NH_2 = H_2O + C_9H_{15}.CN$. Um so überraschender ist dieselbe Beobachtung beim gesättigten β-Isofenchonoxim. Hier muss offenbar unter Atomverschiebung und Bildung einer Aethylenbindung Uebergang in das ungesättigte Fencholenamid und dann in das Fenchonitril stattfinden.

a. Behandlung des α- und β-Isofenchonoxims mit Phosphorsäureanhydrid.

30 grm. α-Isofenchonoxim wurden in einem Kolben mit 30 grm. Phosphorsäureanhydrid gemischt, der Kolben mit einem längeren aufsteigenden Rohr verschlossen und langsam auf freier Flamme erhitzt, bis sich ein ölartiges Produkt abgeschieden hatte. Allzu starkes Erhitzen war zu vermeiden, um einem Verkohlen der Masse vorzubeugen. Nach dem Erkalten wird unter Abkühlung mit Wasser verdünnt und im Wasserdampfstrom übergetrieben. Das erhaltene Oel wird im Scheidetrichter abgehoben, mit Aetzkali entwässert und rectificiert. Der bei 212°—214° liegende Siedepunkt entspricht demjenigen des Fenchonitrils, dessen charakteristischen Geruch die neue Verbindung gleichfalls aufweist. Durch mehrtägiges Erhitzen eines Teils des erhaltenen Nitrils mit alcoholischem Kali gelang es, dasselbe in das α-Isofenchonoxim wieder überzuführen. Eine Schmelzpunktbestimmung mit dem aus Alcohol und Wasser umkrystallisierten Produkt ergab 114°. Durch mehrstündiges Kochen des so gewonnenen α-Isofenchonoxims mit

verdünnter Schwefelsäure und nachfolgendes Neutralisieren mit Natronlauge kam man zum β-Isofenchonoxim, dessen Schmelzpunkt bei 137° ermittelt wurde.

Behandelt man das β-Isofenchonoxim in analoger Weise mit Phosphorsäureanhydrid, so gelingt es ein Nitril zu erhalten, welches gleichfalls mit dem gewöhnlichen Fenchonitril identisch ist.

b. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das β-Isofenchonoxim.

5 grm. β-Isofenchonoxim (1 mol.) wurden in 22 ccm. entwässertem Chloroform gelöst und 6,2 grm. Phosphorpentachlorid (1 mol.) in die Lösung eingetragen. Man destillierte im Vacuum durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Wasserbade Chloroform und Phosphoroxychlorid ab und rectificierte das erhaltene ölartige Produkt unter gewöhnlichem Drucke. Auch hier entspricht der bei 212°—213° gefundene Siedepunkt dem des Fenchonitrils. Die Ueberführung des erhaltenen Nitrils in das α- und β-Isofenchonoxim gelang in gleicher Weise.

Da sich das α-Isofenchonoxim Phosphorsäureanhydrid gegenüber ebenso wie das β-Isofenchonoxim verhält, lässt sich wohl ohne weiteres der Schluss ziehen, dass auch das α-Isofenchonoxim unter Einwirkung von Phosphorpentachlorid in das Fenchonitril übergeführt werden kann.

III. Salze des β-Isofenchonoxims.

Die Beobachtung Wallachs [1]), dass das β-Isofenchonoxim basische Eigenschaften besässe, wurde durch meine Wahrnehmung der Unmöglichkeit einer Reduction desselben aufs neue bestätigt, sodass ich Versuche anstellte, Salze des β-Isofenchonoxims zu gewinnen. Diese führten zu einem Chlorid und einem Sulfat und bewiesen den basischen Charakter der β-Verbindung.

Zur Ausführung der Versuche verwendete ich ein aus Wasser sorgfältig umkrystallisiertes, fein gepulvertes β-Praeparat.

[1]) Annalen Bd. 269, S. 332.

a. Das Chlorhydrat $C_{10}H_{17}ON.HCl$.

In eine Lösung von β-Isofenchonoxim in trocknem Aether wurde trockne Salzsäure eingeleitet. Das dabei ausfallende krystallinische Chlorhydrat sammelte ich auf einem Filter, wusch mit wenig trocknem Aether nach und trocknete es nach dem Abpressen auf unglasiertem Thontteller im Vacuumexsiccator.

Das Chlorhydrat bildet ein rein weisses, grob krystallinisches Pulver, welches beim Liegen an der Luft leicht Salzsäure verliert. Aus diesem Grunde ist eine Umkrystallisation aus Aether oder Alcohol nicht durchführbar. Der Schmelzpunkt wurde bei 149° ermittelt.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

I. 0,5808 grm. Substanz gaben 0,4076 AgCl.
II. 0,2523 grm. — — 0,1747 AgCl.
I. 0,2168 grm. — — 0,4754 CO_2 und 0,1774 H_2O.
III. 0,2731 grm. — — b. 14° u. 750 mm. 17,1 ccm N.

Berechnet für $C_{10}H_{17}ON.HCl$.	Gefunden I.	II.	III.
% C 58,96	58,71	—	—
% H 8,84	9,08	—	—
% Cl 17,44	17,42	17,16	—
% N 6,88	—	—	7,26.

Eine mit dem aus Alcohol umkrystallisierten Praeparat angestellte Chlorbestimmung ergab nur 11,27 % Cl und zeigte, wie leicht sich Salzsäure abzuspalten vermag.

b. Das Sulfat $(C_{10}H_{17}ON)_2H_2SO_4$.

In die Lösung des β-Isoxims in trocknem Aether wurde langsam concentrierte Schwefelsäure bis zur deutlich saueren Reaction eingetröpfelt. Schon nach kurzer Zeit krystallisieren ziemlich lange, seidenartig glänzende Nadeln aus, die mit Aether ausgewaschen und dann getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt des Sulfats wurde bei 74° gefunden. Beim Liegenlassen an der Luft und beim Umkrystallisieren aus Aether verliert das Sulfat den grössten Teil seiner Schwefelsäure und geht allmählig wieder in das β-Isofenchonoxim über.

Eine Schwefelbestimmung ergab folgenden Wert:
0,3774 grm. Substanz ergaben 0,2077 $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{10}H_{17}ON)_2H_2SO_4$		Gefunden
7,40.	% S.	7,55.

IV. Reduction des Fencholenamids.

Bei der Reduction des Fencholenamids mit Natrium in alcoholischer Lösung gelang es mir, einen Alcohol der Formel $C_{10}H_{17}OH$ zu erhalten, der dem Fenchylalcohol [1]) und dem Fencholenalcohol [2]) isomer ist.

Im Verlauf der Reduction bilden sich neben dem Alcohol geringe Mengen von Fencholenamin und Fencholensäure. Das Fencholenamid erweist sich bei der Reduction als sehr beständig und wird zum grössten Teil nach jeder Reduction unverändert zurückerhalten. Es war daher äusserst schwierig zur Untersuchung genügende Mengen Alcohol herzustellen. Circa 180 ausgeführte Reductionen lieferten trotz mannigfacher Aenderungen der Reductionsbedingungen die geringe Ausbeute von etwa 40 grm., sodass auf eine Reduction kaum 0,25 grm. entfallen.

Zur Auffindung der geeignetsten Vorschrift stellte ich eine Reihe von Reductionen an und behielt schliesslich als günstigstes Verhältnis 7 grm. Fencholenamid zu 200 ccm. absolutem Alcohol und 20 grm. metallischem Natrium bei. Bedingung für den möglichst günstigen Verlauf der Reaction ist in erster Linie ganz wasserfreier Alcohol, den ich durch sorgfältiges Destillieren des käuflichen absoluten Alcohols über metallischem Natrium herstellte. Die Ausführung der Reductionen geschah unter folgenden Bedingungen:

In einem geräumigen Rundkolben, der mittelst ⌐| Rohrs mit einem Rückflusskühler in Verbindung stand, wurden zu einer Lösung von 7 grm. Fencholenamid in 200 ccm. ganz absolutem Alcohol 20 grm. metallisches Natrium in kleinen Stücken allmählich hinzugefügt. Die Einwirkung des Natriums

[1]) Annalen Bd. 263, S. 143. [2]) Annalen Bd. 269, S. 375.

ruft eine ziemlich starke Erwärmung des Gemisches hervor, die, sobald sie nachzulassen beginnt, durch Erhitzen auf dem Wasserbade unterstützt wurde. Gegen das Ende der Reaction, die etwa 45 Minuten in Anspruch nimmt, werden die noch unverbrauchten kleinen Mengen Natrium durch Zusatz von gewöhnlichem Alcohol in Lösung gebracht und das Gemisch noch heiss in einen grösseren Kolben gegossen. In demselben vereinigte ich gewöhnlich zehn auf einander folgende Reductionen, destillierte die Hauptmenge des Aethylalcohols auf dem Wasserbade ab und leitete alsdann einen Wasserdampfstrom durch das Gemisch. Durch vorsichtige fractionierte Destillation treibt man zuerst die letzten Reste des Aethylalcohols über, dann kommt mit den Wasserdämpfen der Isofencholenalcohol und das Fencholenamin. Hierauf wird mittelst Scheidetrichters das aus Alcohol und Base bestehende leichte Oel abgehoben, die rückständige wässerige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und mit der Hauptmenge vereinigt. Nach Entwässerung der aetherischen Lösung mit Aetzkali leitet man trocknes Salzsäuregas in die Flüssigkeit, um die Base in ihr salzsaures Salz überzuführen, schüttelt mit Wasser aus und dampft die wässerige Lösung des Chlorhydrats der Base ein [1]). Von der aetherischen Lösung des Alcohols wird der Aether abdestilliert, die zurückbleibenden kleinen Mengen Alcohol werden mit Wasser aufgenommen und nochmals im Wasserdampfstrom übergetrieben. Man hebt wieder mittelst Scheidetrichters den Alcohol ab, schüttelt mit Aether die wässerige Flüssigkeit aus und vereinigt die nach Verdunstung des Aethers gewonnenen Alcoholreste mit der Hauptmenge, die man dann mit entwässerter Pottasche trocknet. Trotz mehrmaligen Uebertreibens im Wasserdampfstrom gehen immer kleine Mengen nicht reducierten Fencholenamids bis zuletzt im Alcohol gelöst mit, bleiben jedoch bei der fractionierten Destillation im Kolben zurück.

Bei der nun folgenden fractionierten Destillation wurde in fünf Teilen getrennt aufgefangen:

I. Fraction bis 150°. 1,5 grm. meist aus Wasser bestehend.

---

[1]) Weitere Verarbeitung siehe im Abschnitt VI.

II. Fraction von 215°—218°. Etwa 4 grm. Bildet den Vorlauf der nun folgenden constant siedenden Hauptfraction und zeigt schon den charakteristischen Geruch des neuen Alcohols.

III. Fraction. Besteht aus 23 grm. einer ganz constant bei 218° siedenden Flüssigkeit.

IV. Fraction. 218°—225°. Etwa 4 grm. Zeigt ausgeführten Analysen zufolge noch die gleiche Zusammensetzung $C_{10}H_{17}OH$ und findet zu Vorversuchen Verwendung.

V. Fraction. 225° und höher. 1,5 grm. Flüssigkeit, die weiter nicht berücksichtigt worden ist.

Im Kolben zurück bleiben kleine Mengen Fencholenamid, die den ganzen Verlauf der Trennung und Reinigung mit durchgemacht haben.

Es folgen die Analysen: Fraction v. 218°:

I. 0,2314 Substanz gaben 0,6616 CO_2 und 0,2437 H_2O.

II. 0,3539 — — 1,0073 CO_2 und 0,3765 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{17}OH$		Gefunden I.	Gefunden II.
77,89	% C.	77,96	77,62
11,71	% H.	11,71	11,81.

Fraction von 225°:

0,1190 Substanz gaben 0,3418 CO_2 und 0,1248 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{17}OH$		Gefunden
77,89	% C.	78,31
11,71	% H.	11,67.

Der Isofencholenalcohol siedet bei 218°. Herr Professor Wallach hat sein specifisches Gewicht zu 0,927 bei 20° und sein Brechungsvermögen bei 20° zu 40° 58′ gefunden, $n_D = 1,476$.

Der neue Alcohol bildet eine wasserhelle, später sich schwach gelblich färbende Flüssigkeit von eigenartigem, angenehmem Geruch.

Bromwasser entfärbt seine Eisessiglösung alsbald. Beim Abkühlen machen sich geringe Ausscheidungen eines weisslichen Bromids bemerkbar, die nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit jedoch rasch zerfliessen.

Leitet man Jodwasserstoff in die Lösung des Alcohols in

trocknem Petroleumaether, so scheidet sich ein Jodid in Form eines schweren rötlichen Oels aus, dass aber nicht zum Erstarren gebracht werden kann.

Concentrierte Salpetersäure färbt den Alcohol intensiv rot. Gleichzeitig nimmt man den eigenartigen Geruch des später auf rationelle Weise durch Erhitzen des Alcohols mit verdünnter Schwefelsäure hergestellten Oxyds $C_{10}H_{18}O$ war.

Concentrierte Schwefelsäure ruft dieselbe Rotfärbung in der Eisessiglösung des Alcohols hervor. Der Geruch des Reactionsproduktes deutet auch hier auf einen Uebergang in das Oxyd $C_{10}H_{18}O$ hin.

a. Verhalten des Alcohols gegen Kaliumpermanganat.

Eine wässerige Lösung von Kaliumpermanganat oxydiert schon in der Kälte den Alcohol mit auffallender Leichtigkeit und zeigt seine ungesättigte Natur an. Leider war ich nicht im Stande im Hinblick auf das spärliche und so schwer zugängliche Material dieses wichtige Verhalten zu berücksichtigen und die Oxydationsprodukte zu isolieren.

b. Oxydation des Alcohols mit Chromsäure.

1 grm. Alcohol wurden mit einer concentrierten Lösung von 0,87 grm. Chromsäure in wenig Wasser vier Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Das Chromsäuregemisch färbte sich dabei nicht grün, sondern nur braun und schon daran konnte die grosse Beständigkeit des Alcohols Chromsäure gegenüber erkannt werden. Bei der nachfolgenden Behandlung mit Wasserdampf geht ein öliges Produkt über, welches dem wässerigen Destillate mit Aether entzogen wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers erkennt man schon am Geruch die ursprüngliche Substanz wieder. Die Verarbeitung des sauren Kolbeninhaltes ergab keinerlei Resultate.

Diese grosse Beständigkeit Chromsäure gegenüber lässt sich nur durch die tertiäre Natur des Alcohols erklären und gab die Veranlassung zu folgendem Versuch.

c. Versuch zur Bildung eines Phenylurethans des Alcohols.

Die Bildung der Phenylurethane bietet ein gutes Hülfsmittel zur Unterscheidung der Alcohole und daher wurde ein

Versuch unternommen, durch Einwirkenlassen von Carbanil zu einem Phenylurethan zu kommen und möglicherweise den Alcohol dadurch als tertiären zu charakterisieren.

Es wurden 2 grm. Alcohol (1 mol.) mit 1,55 grm. Carbanil (1 mol.) in einem kleinen Erlenmeyerschen Kolben gemischt und gut verschlossen stehen gelassen. Nach einigen Tagen wurde die anfangs dünnflüssige Masse syrupös und nach Verlauf von etwa vier Wochen war sie krystallinisch erstarrt. Nun zog ich einige Male mit trockenem Ligroin aus, um überschüssiges Carbanil und unveränderten Alcohol zu entfernen. Nach Lösung des Rückstandes in kaltem absolutem Alcohol wurde die erhaltene Lösung zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden auf unglasiertem Thonteller abgepresst und im Exsiccator getrocknet.

Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 235° ermittelt und ist identisch mit demjenigen des Carbanilids. Die Bildung eines Phenylurethans war demnach nicht gelungen.

Die Reaction hätte nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{17}OH + C_6H_5 . N=CO = CO\begin{cases} NHC_6H_5 \\ OC_{10}H_{17} \end{cases}$$

verlaufen sollen.

Durch das lange Stehen haben sich in dem Reactionsprodukt wahrscheinlich durch Aufnahme von Wasser nur kleine Mengen von Carbanilid gebildet:

$$2C_6H_5NCO + H_2O = CO\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

dessen Schmelzpunkt auch bestimmt worden war.

Ich bin daher nur im Stande als einzige Stütze der tertiären Natur des Alcohols sein Verhalten Chromsäure gegenüber anzuführen.

V. Das Oxyd $C_{10}H_{18}O$.

Erhitzt man den Alcohol $C_{10}H_{17}OH$ etwa sechs bis acht Stunden am Rückflusskühler mit der zehnfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1=7), so tritt zunächst eine schöne, tief rosarote Färbung des Gemisches ein, die nach einiger Zeit wieder verschwindet. Treibt man alsdann im Wasserdampfstrom über, so erhält man eine ölige Flüssigkeit von ganz ver-

ändertem, stark an Cineol erinnerndem Geruch. Bei der Rectification gelang es wesentlich zwei Fractionen zu erhalten, von denen die eine bei 190° - 205°, die andere bei 205°—230° siedete. Die niedere Fraction besteht im wesentlichen aus dem neuen Körper, die höhere Fraction aus unverändertem Alcohol.

Durch ihr Verhalten zu Kaliumpermanganat erweist sich die neue Verbindung im Gegensatz zum ungesättigten Isofencholenalcohol als gesättigt. Diese Thatsache führt alsbald zu der Ueberlegung, ob dieses verschiedene Verhalten nicht ein geeigneter Weg zur Reinigung des Oxyds sein könnte. Ein Versuch gelang vollständig und ergab eine ganz constant bei 183° siedende Flüssigkeit. Ich führte nun eine verhältnismässig grosse Menge des Isofencholenalcohols unter Benutzung des gefundenen Reinigungsverfahrens in das Oxyd über.

15 grm. des reinen bei 218° siedenden Alcohols wurden einen Tag lang mit 140 grm. verdünnter Schwefelsäure (1=7) am Rückflusskühler erhitzt und dann im Wasserdampfstrom übergetrieben. Das entstandene Gemisch von Alcohol und Oxyd wurde mit Soda entwässert und durch fractionierte Destillation annähernd von einander getrennt. Die niedere bei 190°—205° siedende Fraction wurde mit wässeriger Kaliumpermanganatlösung (1=100) unter Zusatz neuer Portionen des Oxydationsmittels so lange geschüttelt, bis das Gemisch schwach rötliche Farbe angenommen hatte. Die ganze Oxydation des Alcohols geht in der Kälte unterstützt durch kräftiges Umschütteln in wenigen Minuten vor sich. Nun wurde im Wasserdampfstrom übergetrieben und das Oxyd im Scheidetrichter abgehoben. Ein Ausschütteln des wässerigen Destillats mit Aether ist unnötig, da sich die neue Verbindung sehr gut von der wässerigen Flüssigkeit abtrennt. Nach dem Entwässern mit metallischem Natrium erhält man bei der Rectification ein reines, ganz constant bei 183°—184° siedendes Product, welches jetzt in viel reinerem Grade den eigenartigen an Cineol erinnernden Geruch zeigt.

Das specifische Gewicht der reinen Flüssigkeit beträgt bei 20°: 0,925.

Auch hier hatte Herr Professor Wallach die Freundlichkeit das Brechungsvermögen zu bestimmen. Dasselbe beträgt

bei 20°: 43° 20′, $n_D = 1{,}46108$. Daraus ergiebt sich M = 45,69 (berechnet M = 45,61).

Es folgen die Analysen:

I. 0,1982 grm. Substanz gaben 0,5669 CO_2 und 0,2094 H_2O.
II. 0,2555 grm. — — 0,7288 CO_2 und 0,2690 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$		Gefunden I.	II.
77,89	% C.	78	77,88
11,71	% H.	11,75	11,70.

Die oxydartige Natur des neuen Körpers wurde durch die Beständigkeit Hydroxylamin gegenüber klargestellt.

a. Verhalten des Oxyds zu Jodwasserstoffsäure.

In eine Lösung des Oxyds in trocknem Petroleumaether wurde unter guter Abkühlung gasförmiger Jodwasserstoff eingeleitet. Das Jodid fällt als weisser, pulveriger Niederschlag aus, der jedoch wegen seiner geringen Haltbarkeit nicht isoliert werden konnte.

b. Darstellung des Bromids des Oxyds.

Die Bildung desselben gelang überraschend gut beim Einleiten von gasförmiger Bromwasserstoffsäure in eine vollkommen trockne Lösung des Oxyds in sehr gut entwässertem Petroleumaether bei gleichzeitiger Einstellung in eine Kältemischung. Das Salz bildet prachtvoll krystallisierende lange Spiesse, die sich bei guter Verkorkung des Proberöhrchens einige Zeit halten. Dagegen verändern sie sich schon beim Waschen mit trocknem Petroleumaether unter Bildung einer rotbraunen, schmierigen Flüssigkeit. Ein Zusatz von Wasser bewirkt alsbaldige Rückbildung des Oxyds. Eine Analysierung des Bromids war wegen der leichten Zersetzlichkeit nicht durchführbar.

c. Versuch zur Bildung eines Oxims.

0,5 grm. Oxyd wurden in 5 grm. heissem absolutem Alcohol gelöst und eine heisse Lösung von 3 grm. Hydroxylaminchlorhydrat in 3 grm. Wasser zugesetzt. Das noch heisse Gemisch wurde alsbald mit einer ebenfalls heissen Lösung von 3 grm.

Aetzkali in ebensoviel Wasser alkalisch gemacht. Nach zweitägigem Stehen waren noch keine Ausscheidungen von Oxim eingetreten. Der Zusatz einer grösseren Wassermenge rief nur die Ausscheidung eines auf Wasser schwimmenden Oels hervor, welches sich nach dem Uebertreiben im Wasserdampfstrom als unangegriffenes Oxyd herausstellte.

d. Oxydation des Oxyds $C_{10}H_{18}O$ mit Kaliumpermanganat.

Das dem Oxyd isomere Cineol geht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Cineolsäure [1]) $C_{10}H_{16}O_5$ über, die weiterhin unter Wasserabspaltung ein Anhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ zu bilden vermag.

Um vielleicht zu einer ähnlich zusammengesetzten Säure zu kommen, wurde ein Oxydationsversuch unter folgenden Bedingungen ausgeführt:

4,3 grm. Oxyd wurden in eine wässerige Lösung von 21,5 grm. Kaliumpermanganat in 375 grm. Wasser eingetragen und das Gemisch etwa 6 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erhitzt. Nach beendeter Oxydation wurde in das Gemisch Wasserdampf eingeleitet und dadurch werden ganz geringe Mengen unverändertes Oxyd übergetrieben. Dann wurde der ausgeschiedene Braunstein von dem Kolbeninhalt durch Filtration getrennt und mehrmals mit kleineren Mengen warmen Wassers ausgezogen. Man verdampfte das vereinigte Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne und zog den fein gepulverten Rückstand wiederholt mit heissem absolutem Alcohol aus. Die Untersuchung des hier ungelöst bleibenden Rückstandes ergab kohlensaures und oxalsaures Alkali. Von dem alcoholischen Auszuge wurde der Alcohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (1=2) angesäuert. Nach dem wiederholten Ausschütteln mit Aether, Trocknen der aetherischen Lösung mit Chlorcalcium erhält man beim Einleiten von trocknem Ammoniak kleine Mengen des Ammoniaksalzes einer organischen Säure, die ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Silbersalz lieferte.

---

[1]) Annalen Bd. 246, S. 268.

Die sehr geringe Ausbeute erlaubte eine Analysierung dieses Salzes nicht.

Der zurückgebliebene Braunstein lieferte mit Aether ausgezogen eine neutrale Verbindung, die mit Wasserdampf flüchtig ist und zum Teil aus dem übergetriebenen Destillate, in welchem sich das unangegriffene Oxyd befindet, durch Ausschütteln mit Aether, Verdunstenlassen von Aether und Oxyd gewonnen wurde.

Diese neutrale Verbindung krystallisierte aus Aether in kleinen weissen Täfelchen, die bei 75° schmelzen und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Durch ihr Verhalten zu wässeriger Kaliumpermanganatlösung, von der sie in der Kälte nicht angegriffen wird, erweist sich die neue Verbindung als gesättigt.

Die äusserst spärliche Ausbeute erlaubte nur die Ausführung einer Analyse, die auf eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$ hinwies.

0,1540 grm. Substanz gaben 0,4018 CO_2 und 0,1363 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$		Gefunden
71,42	% C.	71,10.
9,52	% H.	9,80.

VI. Untersuchung der aus dem Fencholenamid durch Reduction erhaltenen Base.

Die bei der Reduction des Fencholenamids entstehende Base ist identisch mit dem von Wallach[1]) und Jenkel durch Reduction aus dem Fenchonitril dargestellten Fencholenamin. Zur Charakterisierung desselben stellte ich das Fencholenaminchloroplatinat her und analysierte es.

Beim Einleiten von Salzsäure in die aetherische Lösung des Isofencholenalcohols und des Fencholenamins wird letzteres in das salzsaure Salz übergeführt und scheidet sich zum Teil in kleinen krystallinischen Blättchen ab. Durch Schütteln mit Wasser wird es gelöst und gleichzeitig dem Aether entzogen. Beim nachfolgenden Eindampfen der wässerigen Lösung

[1]) Annalen Bd. 263, S. 138 und Bd. 269, S. 369.

fängt es an auszukrystallisieren. Wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser gelingt es allerdings nicht auf diese Weise das Salz ohne grosse Verluste rein zu erhalten. Ich wählte daher zur Abscheidung das in kaltem Wasser unlösliche oxalsaure Salz des Fencholenamins, zu welchem ich auf folgende Weise kam.

Die ziemlich concentrierten wässerigen Lösungen des Chlorhydrats wurden in einem Rundkolben mit Kalilauge alkalisch gemacht und die freie Base im Wasserdampfstrom übergetrieben. Das Destillat wurde mit Oxalsäurelösung (1=3) angesäuert, das ausgeschiedene Oxalat auf einem Filter gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, dann in einer geringen Menge heissen Wassers gelöst und durch Alkalischmachen der Lösung die Base abermals in Freiheit gesetzt. Nach dem Erkalten wurde mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung über Aetzkali entwässert und trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Das jetzt ganz reine, zum Teil aus der Aetherlösung krystallinisch ausfallende Chlorhydrat wurde dem Aether durch Ausschütteln mit wenig Wasser entzogen, durch Erwärmen die Aetherreste verjagt und durch Platinchlorid in geringem Ueberschusse das Chloroplatinat ausgefällt. Das Salz wurde mit kleinen Mengen Wasser gewaschen und nach dem Trocknen eine Platinbestimmung ausgeführt.

0,1356 grm. Substanz gaben 0,0369 Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
27,20	% Pt.	27,21.

VII. Die bei der Reduction des Fencholenamids entstehende Säure.

Die nach dem Uebertreiben von Isofencholenalcohol und Fenchylamin im Wasserdampfstrom zurückbleibenden Laugen wurden von dem nach dem Erkalten sich abscheidenden, unangegriffenen Fencholenamid abfiltriert, zur völligen Entfernung des letzteren mit Aether ausgeschüttelt und stark eingedampft. Das so wieder gewonnene Fencholenamid konnte ohne weiteres für neue Reductionen verwendet werden, nachdem es zuvor aus Alcohol und Wasser umkrystallisiert worden war.

Die concentrierte, stark alkalische Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1=2) bis zur eben noch schwach alkalischen Reaction versetzt, um die organische Säure noch als Natronsalz in Lösung zu halten. Man lässt dann erkalten und giesst nach einigem Stehen die Flüssigkeit von dem massenhaft auskrystallisierten Natriumsulfat ab. Die noch immer alkalische Flüssigkeit wurde durch Eindampfen weiter concentriert und nach längerem Stehenlassen abermals von dem auskrystallisierten Natriumsulfat abgegossen. Dann wurde vollständig mit Schwefelsäure angesäuert, die freigewordene Säure mit Aether ausgeschüttelt und die aetherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Die zurückgebliebenen mit alkalischer Lauge noch getränkten Natriumsulfatmengen wurden mit kleinen Mengen absoluten Alcohols ausgewaschen und dadurch der Rest des in Alcohol leicht löslichen Natronsalzes der organischen Säure gewonnen. Nach dem Verdampfen des Alcohols wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die freigewordene Säure wurde mit Aether aufgenommen und die aetherische Lösung gleichfalls mit Chlorcalcium entwässert.

In die trockenen Aetherlösungen leitete ich alsdann sorgfältig mit Natronkalk getrocknetes Ammoniak ein und goss nach dem vollständigen Absetzen des Ammoniaksalzes den Aether ab. Es gelingt meist nicht beim ersten Einleiten des Ammoniaks, das Salz in genügender Reinheit auszufällen. Man wiederholt daher zweckmässig das Auflösen in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure, Ausaethern und Trocknen der Aetherlösung mehrfach unter jedesmaligem Einleiten von trocknem Ammoniak.

Das zuletzt ausfallende, so möglichst gereinigte Ammoniaksalz wurde auf einem Filter gesammelt und mit kleinen Mengen wasserfreien Aethers schnell ausgewaschen. Durch Abpressen auf unglasiertem Thonteller entfernt man nach Möglichkeit den anhängenden Aether und trocknet das sehr hygroscopische Salz im Vacuumexsiccator über Aetzkali.

Um die Zusammensetzung der Säure kennen zu lernen, wurde aus dem Ammoniaksalz das Silbersalz hergestellt und mit demselben eine Silberbestimmung ausgeführt, die folgenden mit fencholensaurem Silber gut stimmenden Wert ergab:

0,1718 grm. Substanz gaben 0,0683 Ag.

Berechnet für $C_9H_{15}.COOAg$		Gefunden
39,24	% Ag.	39,75.

Zum weiteren Beweise, dass wirklich Fencholensäure vorlag, wurde die von mir zuerst ausgeführte Ueberführung des fencholensauren Ammoniaks in das Fencholenamid auch mit dem hier gewonnenen Ammoniaksalz ausgeführt.

3 grm. des trocknen Ammoniaksalzes wurden im geschlossenen Rohr vier Stunden lang auf 205°—210° erhitzt und nach dem Erkalten der Röhreninhalt mit heissem Wasser ausgezogen. Eine Schmelzpunktsbestimmung der aus verdünntem Alcohol umkrystallisierten Verbindung ergab den für das Fencholenamid charakteristischen Schmelzpunkt von 114°. Die weitere Ueberführung in das β-Isofenchonoxim gelang ebenfalls und führte zu einem bei 137° schmelzenden Produkt.

VIII. Fencholenalcohol $C_{10}H_{17}OH$ aus Fencholenamin.

Durch Reduction von Fenchonitril mit Natrium in alcoholischer Lösung stellte Wallach [1]) Fencholenamin dar, welches später von Jenkel [2]) genauer untersucht wurde. Bei diesen Untersuchungen kam man durch Einwirkenlassen von Natriumnitrit auf eine neutrale Fencholenaminsulfatlösung zu einem ungesättigten Alcohol der Formel $C_{10}H_{17}OH$ und bezeichnete denselben als Fencholenalcohol [3]). Ein Versuch diesen Alcohol durch Oxydation mit Chromsäure in die zugehörige Säure, die Fencholensäure, überzuführen, hatte damals nicht den gewünschten Erfolg, da die Chromsäure denselben nicht anzugreifen vermochte.

Die ungesättigte Natur und namentlich das Verhalten Chromsäure gegenüber führten zu der Vermuthung, dass dieser dem Isofencholenalcohol isomere Alcohol vielleicht in einem nahen Zusammenhange mit ersterem stehen könnte.

Es wurde daher nach dem von Wallach [4]) und Jenkel beschriebenen Verfahren durch Reduction des Fenchonitrils Fencholenamin hergestellt und auf Fencholenalcohol verarbeitet.

---

[1]) Annalen Bd. 263, S. 138. [2]) Ann. Bd. 269, S. 369.
[3]) Ann. Bd. 269, S. 375. [4]) Ann. Bd. 269, S. 370.

Bei der Reduction des Fenchonitrils entsteht neben dem Fencholenamin noch eine höher siedende Base [1]), die Sauerstoff enthält und die wahrscheinlich als Fencholenaminhydrat $C_{10}H_{17}NH_2 . H_2O$ aufzufassen ist. Durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Oxalate lassen sich diese beiden Basen von einander trennen und wurde dieser Weg auch benutzt, um zu reinem Fencholenamin zu gelangen. Auf das Oxalat der höher siedenden sauerstoffhaltigen Base ist in der Arbeit weiter nicht eingegangen worden.

Darstellung des Fencholenamins $C_{10}H_{17}NH_2$.

Je 25 grm. Fenchonitril wurden in 200 ccm. ganz absolutem Alcohol gelöst und allmählich 30 grm. metallisches Natrium eingetragen. Sobald die Reaction anfängt nachzulassen, erwärmt man das Gemisch auf dem Wasserbade. Ich halte es für zweckmässiger, einen nachträglichen Zusatz von Alcohol oder Wasser zu vermeiden, vielmehr von vornherein eine grössere Alcoholmenge (ca. 200 ccm. anstatt der vorgeschriebenen 125 ccm.) zur Reduction zu verwenden. Die Reaction verläuft so umgeändert ungleich rascher. Erst nachdem alles Natrium verschwunden ist, kann nachträglich etwas gewöhnlicher Alcohol in das Gemisch eingetragen werden, damit es beim Erkalten nicht im Kolben erstarrt. Im Ganzen sind 75 grm. Fenchonitril auf die eben beschriebene Weise verarbeitet worden.

Ist die Reduction beendet, so wird zunächst auf dem Wasserbade der Aethylalcohol abdestilliert, dann das gebildete Fencholenamin und das unverändert gebliebene Fenchonitril im Wasserdampfstrom übergetrieben. Zur Trennung des Nitrils vom Fencholenamin wurde das Destillat mit Oxalsäurelösung (1=3) schwach angesäuert und nochmals Wasserdampf durch das Gemisch geleitet. In einem Falle gelang es so, ganz kleine Nitrilmengen überzutreiben, für gewöhnlich war dasselbe vollkommen zu Fencholenamin reduciert worden. Bei dem Ansäuern des fencholenaminhaltigen Destillats wird die Base als Oxalat ausgefällt. Beim Durchleiten des Wasserdampfes geht das Oxalat in Lösung und krystallisiert beim Erkalten der

[1]) Annalen Bd. 269, S. 374.

heiss filtrierten Lösung heraus Man sammelt auf einem Filter und entfernt durch Auswaschen mit Wasser das in kaltem Wasser leicht lösliche oxalsaure Salz der höher siedenden sauerstoffhaltigen Base.

Aus heissem Wasser umkrystallisiert bildet das Oxalat zarte, glänzend weisse Nadeln, die mit ½ mol. Wasser krystallisieren. Ein genauer Schmelzpunkt liess sich nicht feststellen, da auch das reine, zweimal umkrystallisierte Salz bei 142° anfängt zu schmelzen und erst bei 146° vollständig geschmolzen ist.

Es folgen die Analysen:

I. 0,3253 grm. Substanz gaben 0,6817 CO_2 und 0,2589 H_2O.
II. 0,1935 grm. — — 0,4049 CO_2 und 0,1591 H_2O.
III. 0,2435 grm. — — b. 13° und 742 mm. 12,5 ccm. N.

Berechnet für $C_{10}H_{19}N(COOH)_2 + ½ H_2O$.		Gefunden I.	II.	III.
57,14	% C.	57,14	57,11	—
8,73	% H.	8,82	9,09	—
5,55	% N.	—	—	5,91.

Ueberführung des Fencholenaminoxalats in den Fencholenalcohol $C_{10}H_{17}OH$.

Zur Darstellung des Fencholenalcohols wurde direct vom Oxalat ausgegangen und dasselbe mit Natriumnitrit zerlegt.

Je 20 grm. Fencholenaminoxalat wurden im Kolben mit 80 ccm. Wasser übergossen und langsam eine Lösung von Natriumnitrit (12 grm. in 3,5 ccm. H_2O) eingetragen. Man schüttelt wiederholt gut um und erhitzt einige Stunden am Rückflusskühler. Unter Entwicklung von Oxyden des Stickstoffs entsteht ein bräunliches Oel, welches mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Das Destillat wurde zur Entfernung von nicht zersetztem und bei der Destillation mit Wasserdampf übergegangenem Fencholenamin mit Oxalsäurelösung angesäuert und der Alcohol nochmals im Wasserdampf übergetrieben. Durch Ausschütteln mit Aether und Abheben im Scheidetrichter trennt man den Fencholenalcohol vom Wasser, destilliert den Aether ab und trocknet mit entwässerter Pottasche.

Bei der nun folgenden Destillation im Vacuum wurden drei Fractionen aufgefangen:

I. Fraction bis 96°. Unter einem Druck von 15 mm. ergab sie etwa 1,5 grm.

II. Fraction von 96° an. Unter einem Druck von 15 mm. Nach den Angaben von Jenkel sollte bei dieser Temperatur der Alcohol constant übergehen. Dies traf jedoch nicht zu und nahm ich die bis 116° übergehenden Anteile noch mit. Die Menge dieser Fraction betrug gegen 2,5 grm.

Die III. Fraction siedete von 116°—140° unter einem Druck von 16 mm. Ausbeute cc. 1 grm.

Der Ertrag aus 75 grm. Fenchonitril war recht gering und betrug für die zweite Fraction, welche in der Hauptsache den Alcohol enthalten musste, nur etwa 2,5 grm. Diese Fraction bildete eine goldgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, der sich beim Vergleich mit dem des von mir hergestellten Isofencholenalcohols als grundverschieden herausstellte und hier schon zu der Ansicht berechtigte, dass man es mit einer Verbindung zu thun habe, die keine Vergleiche zulässt.

Mehrtägiges Erhitzen des Fencholenalcohols mit der zehnfachen Menge verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler, um vielleicht in gleicher Weise wie beim Isofencholenalcohol zu einem Oxyd zu gelangen, erwies sich als aussichtslos.

Von weiteren Untersuchungen wurde alsdann abgestanden, da die hergestellte kleine Menge Fencholenalcohol dieselben nicht im gewünschten Masse zugelassen hätte.

IX. Darstellung der Fencholensäure und einige Reactionen mit derselben.

Die stark alkalischen Laugen, welche nach dem Abfiltrieren des durch Erhitzen mit alcoholischem Kali aus dem Fenchonitril erhaltenen Fencholenamids zurückblieben und welche die Fencholensäure als Kalisalz enthalten, wurden zunächst mit Aether ausgeschüttelt, um die letzten Reste Fencholenamid zu entfernen. Beim nachfolgenden Eindampfen bemerkt man bei einer bestimmten Concentration, dass sich die Flüssigkeit in zwei Schichten sondert. Die obere, dunkel gefärbte enthält das Kalisalz der Fencholensäure und wird vorsichtig mit Hülfe

eines Scheidetrichters von der unteren aus Kalilauge bestehenden Schicht abgehoben. Nach dem Abheben wird die das Kalisalz der Säure enthaltende Schicht mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure (1=2) angesäuert und die sich ölförmig absetzende Fencholensäure mit etwas Aether abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Aethers wird im Vacuum zuerst das Wasser bei niederer Temperatur übergetrieben. Beim höheren Erhitzen geht die reine Fencholensäure ganz constant bei 147° unter einem Druck von 14 mm. über.

Sie bildet eine anfangs gelbliche, später sich bräunende, dicke, ölige Flüssigkeit.

a. Oxydation der Fencholensäure mit Chromsäure.

2 grm. Fencholensäure wurden mit 2,8 grm. Chromsäureanhydrid in wenig Wasser gelöst übergossen und etwa sechs Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Bei diesem Oxydationsversuch nahm das Oxydationsgemisch eine braungelbe Farbe an unter Bildung eines Niederschlages unlöslicher chromsaurer Chromoxydverbindungen, die die Beobachtung des Reactionsverlaufs sehr erschwerten. Etwas besser gelang die Oxydation unter Anwendung von Essigsäure zur Bindung des abgeschiedenen Chromoxyds, jedoch war die Ausbeute an Ammoniaksalz der neuen organischen Säure noch sehr gering.

Am geeignetsten schien die Oxydation bei der Anwendung eines Gemisches von Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu verlaufen und zwar wurde unter folgenden Bedingungen gearbeitet.

In ein Gemisch von 3 grm. Kaliumbichromat, 5 grm. Schwefelsäure und 15 grm. Wasser wurden 2,2 grm. Fencholensäure eingetragen und etwa vier bis fünf Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Es machte sich sehr bald eine deutlich wahrnehmbare Einwirkung bemerkbar und unter Aufschäumen wurde ein Gas in Freiheit gesetzt, welches als Kohlensäure (durch Einleiten in Barytwasser) erkannt wurde. Das Ende der Reaction lässt sich sehr deutlich am Auftreten einer rein dunkelgrünen Farbe erkennen. In das Gemisch wurde dann Wasserdampf eingeleitet, um unangegriffene Fencholensäure zu entfernen. Der saure Kolbeninhalt

wurde mit Aether ausgeschüttelt, die aetherische Lösung mit Chlorcalcium entwässert und trocknes Ammoniak eingeleitet. Das Ammoniaksalz fällt zunächst sehr unrein aus und man wiederholt daher das Auflösen desselben in Wasser, Freimachen der Säure durch Ansäuern mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether, Einleiten von Ammoniak in die trockne aetherische Lösung ein bis zweimal.

Das dann erhaltene, reine Ammoniaksalz wurde in das Silbersalz übergeführt und dieses analysiert.

I. 0,1344 grm. Subst. gaben 0,2118 CO_2 und 0,0697 H_2O und 0,0532 Ag.

II. 0,1160 grm. Subst. gaben 0,1814 CO_2 und 0,0604 H_2O und 0,0456 Ag.

Gefunden:	I.	II.
% C.	42,93	42,64
% H.	5,73	5,77
% Ag.	39,58	39,31.

Die neue Säure ähnelt in der Zusammensetzung ihres Silbersalzes noch sehr dem fencholensauren Silber, für welches sich folgende Werte berechnen:

C = 43,62 %. H = 5,49 %. Ag = 39,24 %.

Fencholensaures Silber konnte jedoch nicht gut vorgelegen haben, da die unveränderte Fencholensäure aus dem Oxydationsgemisch durch Einleiten von Wasserdampf entfernt worden war. Ausserdem berechtigt die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd, ferner das Freiwerden von Kohlensäure zur Annahme einer stattgehabten Oxydation.

b. Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf die Fencholensäure.

2 grm. Fencholensäure wurden mit 10 grm. concentrierter Schwefelsäure gelinde erwärmt, alsdann vorsichtig mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge alkalisch gemacht. Beim Uebertreiben mit Wasserdampf gehen kleine Mengen eines leicht flüchtigen, eigenartig riechenden Kohlenwasserstoffs über. Leider liess die geringe Ausbeute eine genauere Untersuchung nicht zu.

c. Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Fencholensäure.

Da sowohl das Fencholenamid als auch der Isofencholen-

alcohol beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure zu isomeren Verbindungen geführt hatte, wurde auch mit der Fencholensäure ein Versuch gemacht.

2 grm. Fencholensäure wurden mit 16 grm. verdünnter Schwefelsäure (1=3) einen Tag lang am Rückflusskühler gekocht und dann mit Wasserdampf behandelt. Hierbei wurde die Fencholensäure vollständig unverändert wieder erhalten und auch im Kolbenrückstand konnte keine neue Verbindung gefunden werden.

X. Inactive Fenchonderivate.

In den höheren Fractionen des Thujaöls, die zwischen 190°—200° sieden, kommt eine Verbindung von der Zusammensetzung des Camphers vor, der Jahns[1]) den Namen Thujol beilegte. Wallach gelang es dann später nachzuweisen, dass das Thujol keine einheitliche Verbindung war, sondern sich aus zwei Körpern zusammensetzt, von denen der eine sich als neues Fenchon[2]) herausstellte. Im Gegensatz zu dem aus Fenchelöl dargestellten Fenchon, dem rechtsdrehende Eigenschaften zukommen, ist das aus Thujaöl gewonnene Fenchon linksdrehend. Sonst besitzt dasselbe alle Eigenschaften des gewöhnlichen Fenchons und bereits sind eine Reihe von Derivaten[3]) hergestellt worden, die sich den entsprechenden Rechtsverbindungen ganz analog verhalten.

Nachdem man sich von der Uebereinstimmung der Links- und Rechtsderivate, abgesehen von ihrem optischen Verhalten, überzeugt hatte, ist man zur Herstellung racemischer Gemische übergegangen und hat das Verhalten der so gewonnenen inactiven Verbindungen[4]) näher untersucht.

Gelegentlich ihrer Untersuchungen über das Fencholenamin sind von Wallach und Jenkel[5]) einige wohl charakteristische Derivate desselben beschrieben worden und ich habe dazu die entsprechenden inactiven Verbindungen hergestellt, was im folgenden berichtet werden soll.

[1]) Archiv d. Pharmacie, Bd. 221, S. 748. [2]) Ann. Bd. 272, S. 99.
[3]) Ann. Bd. 272, S. 104—106. [4]) Ann. Bd. 272, S. 108.
[5]) Ann. Bd. 269, S. 369.

Das dazu nötige Links-Fenchon, welches mir von Herrn Professor Wallach zur Verfügung gestellt worden war, war bereits durch Oxydation von dem Thujon[1]) befreit und ich brauchte nur durch fractionierte Destillation ein constant siedendes Praeparat herzustellen.

Der Siedepunkt des Links-Fenchons wurde bei 194° gefunden.

Die Darstellung des Oxims und Nitrils und die Reduction des Fenchonitrils zu Fencholenamin erfolgte unter denselben Bedingungen, wie sie bei Darstellung aus dem Rechts-Fenchon eingehalten wurden. Das erhaltene Links-Fencholenamin wurde in das Oxalat übergeführt und durch Krystallisierenlassen gleicher Mengen Rechts- und Links-Fencholenaminoxalat das inactive Salz gewonnen.

In seiner Krystallform ist dasselbe von den activen Oxalaten kaum zu unterscheiden. Der Schmelzpunkt wurde bei 165° gefunden. Auch das inactive Praeparat fängt etwa 6° vorher schon an weich zu werden.

Vergleicht man die gefundenen Schmelzpunkte der inactiven und activen oxalsauren Verbindungen mit denjenigen der β-Isoxime, so findet man eine Temperaturdifferenz, die in beiden Fällen gegen 20° beträgt:

	Inactiv	Activ
Oxalate:	165°	145°
β-Isoxime:	160°	137°.

Die Hauptmenge des inactiven Fencholenaminoxalats wurde in heissem Wasser gelöst, die Lösung alkalisch gemacht und die freigewordene Base im Wasserdampfstrom übergetrieben. Dann wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt und die Base mit Aetzkali getrocknet. Im Vacuum rectificiert weist die inactive Base als Siedepunkt 106° bei 22 mm Druck auf (das active Fencholenamin[2]) siedet etwas höher bei 110°—115°). Abgesehen von dem etwas veränderten Siedepunkte weist die inactive Base alle Eigenschaften der gewöhnlichen activen auf.

Derivate des inactiven Fencholenamins:

Inactives Acetyl-Fencholenamin.

Dargestellt durch Einwirkenlassen von Essigsäureanhydrid

[1]) Ann. Bd. 272, S. 102. [2]) Ann. Bd. 269, S. 370.

auf die trockne aetherische Lösung des Fencholenamins. Konnte nicht zum Erstarren gebracht werden.

Inactives Fencholenaminnitrat.

1 grm. inactive Base wurde mit 2,2 grm. verdünnter Salpetersäure gemischt. (Die verdünnte Salpetersäure hatte das spec. Gewicht 1,105 = 17,47 % HNO_3) Die Base löste sich vollkommen und nach einigem Stehen krystallisierte das Nitrat aus.

Dasselbe bildet kleine, weisse, seidenglänzende Blättchen, die sich aus etwa vier Teilen Wasser gut umkrystallisieren lassen.

Inactiver Fencholenphenylthioharnstoff

wurde dargestellt durch Einwirkenlassen gleicher Molecüle Fencholenamin und Phenylsenföl.

1 grm. Fencholenamin löst man in wenig wasserfreiem Methylalcohol und fügt 0,87 grm. Phenylsenföl hinzu. Nach dem Verdunsten des Methylalcohols bleibt ein dickes, schwach gelbliches Oel zurück, welches auch nach monatelangem Stehen im Exsiccator nicht zum Erstarren kam. Ein Versuch, den Thioharnstoff mit Petroleumaether auszufällen, misslang.

Inactiver Monofencholenharnstoff.

0,6 grm. Fencholenaminnitrat wurden in wenig heissem Wasser gelöst, eine Lösung von 0,22 grm. Kaliumcyanat in etwas kaltem Wasser zugefügt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten machte sich eine Trübung des Gemisches bemerkbar und nach etwa eintägigem Stehen war dasselbe erstarrt. Ich versuchte alsdann aus dem erhaltenen, harzartigen Reactionsgemisch den Harnstoff mit Wasser aufzunehmen, was jedoch nicht gelingen wollte. Die Verwendung von Ligroin zur Abscheidung des Harnstoffs führte auch nicht zum Ziel.

Abgesehen von dem Nitrat und Oxalat, die sich durch Krystallisationsfähigkeit auszeichneten, lieferten die inactiven Fencholenaminderivate wenig brauchbare Verbindungen und musste deshalb von Schmelzpunkts- und Krystallisations-Vergleichen abgesehen werden.

Schlussfolgerungen.

Im Gegensatz zu dem Fenchon und dem Fenchonoxim, die gesättigter Natur sind, kommen dem Fenchonitril ungesättigte Eigenschaften zu. Es muss daher bei dem Uebergang des Oxims in das Nitril eine Aufspaltung des Kohlenstoffringes eintreten unter Bildung einer Aethylenbindung. Die Verseifungsprodukte des Nitrils Fencholenamid und Fencholensäure sind gleichfalls ungesättigt. Das Amid[1]) nimmt in seiner Eisessiglösung Brom unter Entfärbung auf, die Säure vermag Salzsäure zu addieren und eine Hydrochlorfencholensäure[2]) zu bilden. Sieht man sich das durch Reduction des Fenchonitrils entstehende Fencholenamin und den durch Reduction des Fencholenamids erhaltenen Isofencholenalcohol an, so findet man, dass beide ebenfalls ungesättigten Charakter besitzen. Die Base bildet ein Chlorhydrat[3]), welches unter Aufnahme eines zweiten Molecüls Salzsäure in ein Bichlorhydrat überzugehen vermag. Der Alcohol wird von Kaliumpermanganat schon in der Kälte mit Leichtigkeit oxydiert.

Die Stellung des bisherigen α-Isofenchonoxims als Säureamid der Fencholensäure ist ohne weiteres verständlich. Von Goldschmidt[4]) ist das α-Isocampheroxim als das Säureamid der Campholensäure bereits nachgewiesen worden. Die gleiche Durchführbarkeit dieser Reaction mit der entsprechenden Verbindung des Fenchons liefert ein weiteres Glied der Analogie zwischen Campher- und Fenchonderivaten.

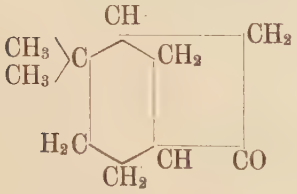
Die als Base erkannte β-Verbindung ist gesättigt. Ihre Lösung wird von Bromwasser[5]) entfärbt. Bei dem Uebergang der Base in das Fenchonitril unter der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorpentachlorid findet zunächst eine Umwandlung in das ungesättigte Fencholenamid statt.

Bei der Umwandlung des Fencholenamids in die β-Verbindung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure addiert das Amid Wasser, dessen (OH) mit Wasserstoff des NH_2 als

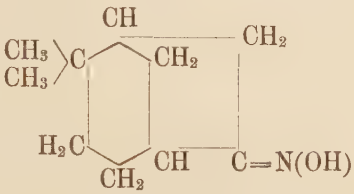
[1]) Ann. Bd. 269, S. 333.
[2]) Ann. Bd. 269, S. 335.
[3]) Ann. Bd. 269, S. 369.
[4]) Berichte, 17, S. 2071.
[5]) Ann. Bd. 269, S. 333.

Wasser austritt. Gleichzeitig geht durch Lösen der Aethylenbindung die Verbindung in eine gesättigte über.

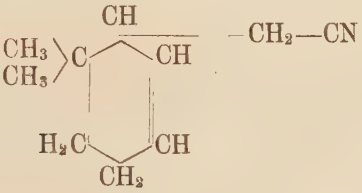
Legt man für das Fenchon eine der von Wallach in Rücksicht gezogenen Formeln zu Grunde und leitet das Fenchonitril vom Fenchonoxim in folgender Weise ab:



Fenchon

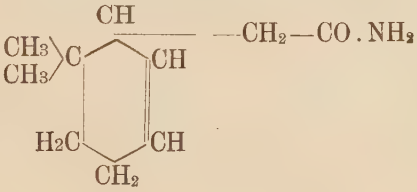


Oxim

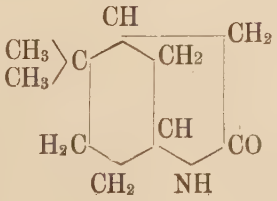


Nitril,

so kommt dem Fencholenamid folgende Formel zu:



Bei dem Uebergang des Amids in die gesättigte Base schliesst sich unter Auflösung der Aethylenbindung der Nebenring wieder unter Bildung einer bicyclischen Verbindung, die als Lactam aufzufassen ist:



Diese Lactambildung erfolgt in analoger Weise wie beim Cumarin oder Carbostyril.

Der aus dem Fencholenamid durch Reduction gewonnene Isofencholenalcohol liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das isomere gesättigte Oxyd $C_{10}H_{18}O$. Dieses Oxyd ist, wenn man von dem etwas höheren Siedepunkte absieht, von dem Cineol fast garnicht zu unterscheiden.

Die vorstehende Arbeit wurde im Göttinger Universitäts-Laboratorium ausgeführt. Es sei mir daher gestattet, Herrn Professor Wallach für die freundliche Unterstützung meiner Arbeiten, sowie für das stets bezeugte Wohlwollen den herzlichsten Dank auszusprechen.

Gleichen Dank schulde ich Herrn Professor O. Fischer in Erlangen, der die Güte hatte, über die vorliegende Arbeit vor der Erlanger philosophischen Fakultät zu referieren.

Lebenslauf.

Ich Julius Schwalm, evangelischer Confession, wurde am 17. Dezember 1867 zu Frankfurt a. Main geboren. Nach dem Besuche der Krauseschen Lehranstalt zu Dresden, welche ich mit der Reife für Unterprima Ostern 1884 verliess, widmete ich mich, nachdem die sechsjährige practische Ausbildungszeit als Pharmaceut absolviert worden war, dem Studium der Pharmacie und Chemie.

Von Michaelis 1890 bis Ostern 1894 habe ich die Universität Göttingen besucht. Im Mai 1892 bestand ich daselbst das pharmaceutische Staatsexamen. Vom 1. April 1892 bis zum 31. März 1894 war ich gleichzeitig Assistent am Pharmacologischen Institut der Universität Göttingen.

Seit dem Sommersemester 1894 studierte ich an der Universität Erlangen und promovierte hier am 19. Dezember 1894.

Ich besuchte Vorlesungen und Practica in Göttingen der Herren Professoren Berthold, Marmé, Peter, Polstorff, Riecke, Wallach, Wolffhügel; in Erlangen der Herren Professoren Oebbeche und Wiedemann.